

501,113

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. September 2003 (04.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/072231 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01D 69/10**,  
71/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00257

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Januar 2003 (14.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 08 280.4 26. Februar 2002 (26.02.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH** [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HENNIGE, Volker** [DE/DE]; Gerstenkamp 53, 48249 Dülmen (DE). **HYING, Christian** [DE/DE]; Bruktererstrasse 3, 46414 Rhede (DE). **HÖRPEL, Gerhard** [DE/DE]; Lerchenhain 84, 48301 Nottuln (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH**; Intellectual Property Management, Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(54) Title: CERAMIC MEMBRANE BASED ON A SUBSTRATE CONTAINING POLYMER OR NATURAL FIBRES, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: KERAMISCHE MEMBRAN AUF BASIS EINES POLYMER- ODER NATURFASERN AUFWEISENDEN SUBSTRATES, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to membranes and a method for the production thereof. The inventive membranes are characterised in that they comprise a flat flexible substrate provided with a plurality of openings and a coating arranged on the inside and outside of said substrate. The material of the substrate is selected from non-woven made of polymer fibres having a porosity of more than 50 % and the coating is a porous, ceramic coating. Preferably, the substrate has a thickness of between 10 - 200 µm. Said membranes have a visibly higher flow than traditional membranes. The membranes can be used as separators for batteries or as microfiltration membranes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Membranen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich dadurch aus, dass sie ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf und in diesem Substrat befindlichen Beschichtung, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus Vliesen von Polymerfasern, die eine Porosität von größer 50 % aufweisen und die Beschichtung eine poröse, keramische Beschichtung ist, umfassen, wobei das Substrat vorzugsweise eine Dicke von 10 bis 200 µm aufweist. Solche Membranen weisen einen deutlich höheren Fluss auf als herkömmliche Membranen. Die Membranen sind als Separatoren für Batterien oder Mikrofiltrationsmembran einsetzbar.

WO 03/072231 A2

**Keramische Membran auf Basis eines Polymer- oder Naturfasern aufweisenden Substrates, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Membran, insbesondere Mikrofiltrationsmembran die  
5 ein Substrat auf Basis von Polymer- oder Naturfasern und eine keramische Beschichtung aufweist sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der Membran.

Es sind verschiedene Anwendungen bekannt, bei denen Verbundwerkstoffe, die Keramiken aufweisen, verwendet werden.

10 Der Vorteil der Keramik aufweisenden Verbundwerkstoffe liegt darin, dass die keramischen Beschichtungen gegenüber den meisten chemischen Substanzen, wie z. B. organischen Lösemitteln, chemisch inert sind und zudem überwiegend gegenüber Säuren oder Laugen beständig sind. Aus diesem Grund werden Metalle oft mit Keramiken beschichtet, um das  
15 Metall vor chemischen Einflüssen zu schützen. Durch die poröse Oberfläche eines mit einer Keramik beschichteten Verbundwerkstoffes erhöht sich zudem die Abriebsfestigkeit von nachträglich aufgetragenen Lacken oder Schutzüberzügen. Keramiken selbst eignen sich aufgrund ihrer porösen Oberfläche außerdem sehr gut für den Einsatz als Membranen oder Filter.

20 Der Nachteil der Keramiken bzw. der Keramiken aufweisenden Verbundwerkstoffe ist die Sprödigkeit der Keramik. Mit Keramik beschichtete Metalle sind deshalb sehr stoßempfindlich und die Keramikbeschichtung übersteht kaum eine mechanische Beanspruchung ohne dass die Oberfläche der Keramik verletzt wird. Da auch das Biegen  
25 eines solchen keramischen Verbundwerkstoffes zur Verletzung der Keramiksicht führt, sind die Anwendungsgebiete solcher keramischer Verbundwerkstoffe zur Zeit noch begrenzt.

Keramische Verbundwerkstoffe werden trotz der Nachteile häufig auch in der Filtrationstechnik oder Membrantechnik eingesetzt.

30 In EP 0 358 338 wird ein Verfahren beschrieben, mit welchem durch Aufbringen einer ein Metalloxidsol aufweisenden wässrigen Lösung und Verfestigen dieser Lösung auf einer

Oberfläche, vorzugsweise einer glatten Metalloberfläche, diese Oberfläche durch eine Keramikschrift geschützt werden kann. Der wässrigen Lösung kann zur Verbesserung der Haftung der keramischen Schicht auf der zu schützenden Oberfläche ein Metalloxidpulver und/oder ein Haftverbesserer zugesetzt werden. Das Verfahren beschreibt nicht das  
5 Aufbringen von Schichten auf stoffdurchlässige Trägermaterialien.

WO 96/00198 lehrt die Herstellung keramischer Schichten auf Oberflächen von diversen Materialien. Diese beschichteten Materialien können als Membranen zur Nanofiltration eingesetzt werden. Bei diesem Verfahren wird Titandioxidsol mit Aluminiumoxidpulver  
10 dispergiert, wobei Salzsäure zur Peptisierung verwendet wird.

US 4,934,139 lehrt ein Verfahren zur Herstellung keramischer Membranen für die Ultrafiltration und Mikrofiltration. Zur Herstellung solcher keramischer Membranen wird ein Sol oder eine Partikelsuspension auf einen porösen Metallträger gebracht und gesintert. Der  
15 poröse Träger kann Edelstahl-Sintermetall oder Edstahlgewebe sein, in dessen Zwischenräume Metallpartikel eingesintert wurden. Metallgewebe mit Zwischenräumen über 100 µm lassen sich ohne Einsintern von Metallpartikeln nach diesem Verfahren nicht herstellen. Das Verfahren vermeidet, dass die Suspension oder das Sol in die Zwischenräume des Trägermaterials eindringen.

20 In US 5,376,442 und US 5,605,628 wird zur Überbrückung von Zwischenräumen im Trägermaterial ein organischer Binder in die Beschichtungslösung eingearbeitet. Dieser Binder muss beim Verfestigen wieder entfernt werden, was zu Unregelmäßigkeiten in der Keramikoberfläche und/oder -struktur führen kann.

25 Ebenso wird in DE 42 10 413 das anorganische Pulver mit Hilfe eines polymeren Harzes fixiert. Dieses Harz muss beim Verfestigen ebenfalls wieder entfernt werden, was zu Unregelmäßigkeiten in der Keramikoberfläche und/oder -struktur führen kann.

30 In WO 99/15262 wird die Herstellung eines flexiblen, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes auf Basis eines durchbrochenen Trägermaterials beschreiben. Hierin kann der Träger aus verschiedenen Materialien bestehen. U. a. auch aus polymeren perforierten Folien, Geweben

aus Polymer, Naturfaser, Glas und Stahl oder Metallvliesen. Die Beschichtung erfolgt mit einem Sol, welches zu sehr großen Teilen aus Wasser bzw. aus wässrigen Lösungen starker Säuren besteht, in das Partikel der Oxide von Aluminium, Titan, Zirkonium oder Silizium eingerührt wurden. Zudem kann das Sol auch Organosilyl-Verbindungen wie  
5 Methyltriethoxysilan enthalten. Diese stoffdurchlässigen Verbundmaterialien lassen sich u. a. als Membranen in der Filtration einsetzen.

Alle bisher beschriebenen Mikrofiltrationsmembranen weisen einen recht geringen transmembranen Fluss auf. Die keramischen Beschichtungen sind zudem spröde und werden  
10 beim Einsatz solcher Membranen bei zu geringer Haftung leicht vom Träger abgelöst. Solche Membranen sind dann unbrauchbar.

Es war deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine flexible Membran bereitzustellen, die einen hohen transmembranen Fluss aufweist und die haltbarer ist als bisher bekannte  
15 Membranen.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, dass die Verwendung von polymeren Vliesmaterialien anstelle der perforierten Folien eine deutliche Erhöhung des Transmembranen Flusses erreicht werden kann. Dies liegt an der größeren Porosität des  
20 Vlieses. Zudem konnte überraschenderweise festgestellt werden, dass Membranen die Vliesmaterialien auf Basis von Polymeren aufweisen, deutlich haltbarer und flexibler sind als Membranen, die keramische Beschichtungen auf Glas- oder auf Metallgewebe oder -vliesen oder auf Polymerfolien aufweisen.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb eine Membran, umfassend ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit auf und in diesem Substrat befindlichen porösen Beschichtung, die anorganische Komponenten aufweist, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass das Material des Substrates ausgewählt ist aus Vliesen von Polymer- oder Naturfasern, wobei die Vliese eine Porosität von mehr als 50 % aufweisen und  
30 die Beschichtung eine poröse, keramische Beschichtung ist.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer

erfindungsgemäßen Membran, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat in und auf diesem Substrat mit einer Beschichtung versehen wird, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus Vliesen von Polymerfasern und die Beschichtung eine poröse, keramische Beschichtung ist, die auf und in das Substrat durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest, ein Oxid, der Metalle Al, Zr, Si, Sn, Ti und/oder Y und ein Sol aufweist, auf das Substrat und durch zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die Suspension auf und im Träger verfestigt wird, aufgebracht wird.

10 Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Membran als Separator in Batterien, als Träger für Ultrafiltrations-, Nanofiltrations-, Umkehrosmose-, Gastrenn- oder Pervaporationsmembranen oder als Mikrofiltrationsmembran.

15 Der Vorteil der erfindungsgemäßen Membranen liegt unter anderem darin, dass der transmembrane Fluss deutlich größer ist als bei herkömmlichen Membranen. So liegt die Steigerung des transmembranen Flusses gegenüber Membranen auf Basis von perforierten Polymerfolien bei ca. 150 %. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Vliesmaterialien bereits eine deutlich größere Porosität als die verwendeten Folien besitzen. Daher ist die offene  
20 Filterfläche der resultierenden Materialien auf Vliesen auch deutlich größer. Dies bewirkt durch die vergrößerte effektive Filtrationsfläche auch einen deutlichen Anstieg der Filtrationsleistung (also des Flusses).

Die erfindungsgemäßen Membranen sind außerdem deutlich haltbarer als bis jetzt erhältliche  
25 Membranen, insbesondere Kompositmembranen. Dies liegt vermutlich an der unregelmäßigen Struktur des als Träger verwendeten Vlieses. Bei der Verwendung von Geweben bilden sich in regelmäßigen Abständen entsprechend der Webung Knoten, also Stellen an denen die Fasern übereinanderliegen. Diese regelmäßigen Knoten bilden Bruch- oder Knickstellen, da an diesen Stellen die keramische Beschichtung nicht so dick ist wie zwischen den Knoten. Die  
30 Regelmäßigkeit der Knoten bei den Membranen auf Basis von Geweben kann dabei wie eine Perforation wirken und einen Riss der Membran an dieser Stelle bewirken. Durch die Verwendung von Vlies als Substrat bzw. Träger kann dieses Problem beseitigt werden, da im

Vlies die Knoten nicht regelmäßig angeordnet sind.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Polymervlies-geträgerten Membranen ist, dass sie sehr viel kostengünstiger sind als alternative Materialien, die für Hochflussmembranen eingesetzt werden könnten. So betragen die Kosten für ein Metallvlies ca. 1250 €/m<sup>2</sup> die Kosten für ein Polymervlies hingegen weniger als 15 €/m<sup>2</sup>. Daher sind nun Verbundwerkstoffmembranen zugänglich, die so kostengünstig hergestellt werden können, dass diese neue Märkte erschließen, die zuvor aufgrund des hohen Preises nicht erreichbar waren. Diese Märkte liegen vor allem in der Filtration von Trink- und Abwasser, bei denen Membranen mit einem Preis von mehr als 500 €/m<sup>2</sup> nicht einsetzbar sind.

Die erfindungsgemäße Membran wird im Folgenden beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beschränkt sein soll.

Die erfindungsgemäße Membran, umfassend ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit auf und in diesem Substrat befindlichen porösen Beschichtung, die anorganische Komponenten aufweist, zeichnet sich dadurch aus, dass das Material des Substrates ausgewählt ist aus Vliesen von Polymer- oder Naturfasern, wobei die Vliese eine Porosität von mehr als 50 % aufweisen und dass die Beschichtung eine poröse, keramische Beschichtung ist. Vorzugsweise weist das Substrat eine Porosität von 50 bis 97 % und besonders bevorzugt von 60 bis 90 % und ganz besonders bevorzugt von 70 bis 90 % auf. Die Porosität ist dabei definiert als das Volumen des Vlieses (100 %) minus dem Volumen der Fasern des Vlieses, also dem Anteil am Volumen des Vlieses, der nicht von Material ausgefüllt wird. Das Volumen des Vlieses kann dabei aus den Abmessungen des Vlieses berechnet werden. Das Volumen der Fasern ergibt sich aus dem gemessen an Gewicht des betrachteten Vlieses und der Dichte der Polymerfasern. Die große Porosität des Substrates ermöglicht auch eine höhere Porosität der erfindungsgemäßen Membran, weshalb höhere transmembrane Flüsse mit der erfindungsgemäßen Membran erzielbar sind.

Die erfindungsgemäße Membran weist außerdem vorzugsweise ein Substrat auf, welches eine Dicke von 10 bis 200 µm aufweist. Es kann besonders vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Membran ein Substrat aufweist, welches eine Dicke von 30 bis 100 µm,

bevorzugt von 25 bis 50  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 30 bis 40  $\mu\text{m}$  aufweist. Auch durch die geringe Dicke des eingesetzten Substrates wird erreicht, dass der transmembrane Fluss durch die Membran größer ist als bei herkömmlichen Membranen.

- 5 Die Polymerfasern sind bevorzugt ausgewählt aus Polyacrylnitril, Polyamiden, Polyimiden, Polyacrylaten, Polytetrafluorethylen, Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat und/oder Polyolefinen, wie z. B. Polypropylen, Polyethylen oder Mischungen dieser Polymere. Aber auch alle anderen bekannten Polymerfasern und viele Naturfasern, wie z. B. Flachsfasern, Baumwolle oder Hanffasern sind denkbar. Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Membran
- 10 Polymerfasern auf, die eine Erweichungstemperatur von größer 100 °C und eine Schmelztemperatur von größer 110 °C aufweisen. Bei Polymerfasern mit niedrigeren Temperaturgrenzen verkleinern sich auch die Anwendungsgebiete. Bevorzugte Membrane sind bis zu einer Temperatur von bis zu 150 °C, vorzugsweise bis zu einer Temperatur von 120 bis 150 °C und ganz besonders bevorzugt bis zu einer Temperatur von 121 °C einsetzbar.
- 15 Es kann vorteilhaft sein, wenn die Polymerfasern einen Durchmesser von 1 bis 25  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 2 bis 15  $\mu\text{m}$  aufweisen. Sind die Polymerfasern deutlich dicker als die genannten Bereiche, leidet die Flexibilität des Substrates und damit auch die der Membran.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter Polymerfasern auch Fasern von Polymeren

20 verstanden, die durch eine thermische Behandlung chemisch oder strukturell teilweise verändert wurden, wie z. B. teilweise karbonisierte Polymerfasern.

Die auf und in dem Substrat befindliche keramische Beschichtung weist bevorzugt ein Oxid, der Metalle Al, Zr, Si, Sn, Ti und/oder Y, auf. Besonders bevorzugt weist die auf und in dem

25 Substrat befindliche Beschichtung ein Oxid der Metalle Al, Zr, Ti und/oder Si, als anorganische Komponente auf.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die keramische Beschichtung bzw. die anorganischen Komponenten, die die Beschichtung ausmachen über Haftvermittler an das Substrat,

30 insbesondere die Polymerfasern gebunden sind. Typische Haftvermittler sind organofunktionelle Silane, wie sie beispielsweise von der Fa. Degussa unter dem Handelsnamen „Dynasilan“ angeboten werden, aber auch reine Oxide wie  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$

oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  können für einige Fasermaterialien geeignete Haftvermittler sein. Je nach Herstellungsbedingungen und verwendetem Haftvermittler können die Haftvermittler in der erfindungsgemäßen Membran noch nachweisbar vorhanden sein.

- 5 Es kann vorteilhaft sein, wenn das Vlies oder Gewebe zuerst mit einem Haftvermittler vorbeschichtet wurde. Entsprechend weist dann eine solche Membran im Innern ein Vlies, vorzugsweise ein Polymervlies auf, dessen Fasern mit einer dünnen Schicht eines Haftvermittlers (wie. z. B. einem Metalloxid oder einer Organosilanverbindung) ausgestattet sind. Im und auf dem polymeren, vorbeschichteten Träger befindet sich das poröse  
10 Keramikmaterial.

- Vorzugsweise liegt in der Beschichtung zumindest eine anorganische Komponente in einer Korngrößenfraktion mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 250 nm oder mit einer mittleren Korngröße von 251 bis 10000 nm oder 1000 bis 10000 nm, besonders bevorzugt von 250 bis  
15 1750 nm vor. Es kann vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Membran eine Beschichtung aufweist, die zumindest zwei Korngrößenfraktionen zumindest einer anorganischen Komponente aufweist. Ebenso kann es vorteilhaft sein, wenn die Beschichtung zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest zwei anorganischen Komponenten aufweist. Das Korngrößenverhältnis kann von 1 : 1 bis 1 : 10000, vorzugsweise von 1 : 1 bis  
20 1 : 100 betragen. Das Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff kann vorzugsweise von 0,01 : 1 bis 1 : 0,01 betragen.

- Die Stoffdurchlässigkeit und die Porosität und damit auch der transmembrane Fluss der erfindungsgemäßen Membran wird auch durch die Korngröße der verwendeten anorganischen  
25 Komponenten begrenzt.

- Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Membran eine Porosität von 10 % bis 70 %, bevorzugt von 20 % bis 60 % und besonders bevorzugt von 30 % bis 50 % auf. Die Porosität bezieht sich dabei auf die erreichbaren, also offenen Poren. Die Porosität kann dabei mittels der  
30 bekannten Methode der Quecksilberporosimetrie bestimmt werden oder kann aus dem Volumen und der Dichte der verwendeten Einsatzstoffe errechnet werden, wenn davon ausgegangen wird, dass nur offene Poren vorliegen. Die mittlere Porenweite der



erfindungsgemäßen Membran beträgt bevorzugt von 10 bis 2000 nm, ganz besonders bevorzugt von 50 bis 800 nm.

Die erfindungsgemäßen Membranen zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine Zugfestigkeit von mindestens 1 N/cm, vorzugsweise von 3 N/cm und ganz besonders bevorzugt von größer 6 N/cm aufweisen. Die erfindungsgemäßen Membranen sind vorzugsweise flexibel und lassen sich vorzugsweise ohne Beschädigung bis auf jeden Radius bis herab zu 100 m, vorzugsweise bis herab zu 50 mm und ganz besonders bevorzugt bis herab zu 2 mm biegen. Die gute Biegebarkeit der erfindungsgemäßen Membran hat den Vorteil, dass beim Einsatz in der Mikrofiltration plötzliche Druckschwankungen durch die Membran problemlos vertragen werden können, ohne dass die Membran beschädigt wird.

Die erfindungsgemäße Membran ist vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren zur Herstellung einer Membran, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat in und auf diesem Substrat mit einer Beschichtung versehen wird, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus Vliesen von Polymer- oder Naturfasern, wobei die Vliese vorzugsweise eine Porosität von größer 50 % aufweisen und die Beschichtung eine poröse, keramische Beschichtung ist, die auf das Substrat durch Aufbringen einer Suspension, die zumindest, ein Oxid, der Metalle Al, Zr, Si, Sn, Ti und/oder Y und ein Sol aufweist, auf das Substrat und durch zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die Suspension auf und im Substrat verfestigt wird, aufgebracht wird. Die Suspension kann weitere anorganische Komponenten aufweisen, insbesondere solche, wie sie oben bereits als anorganische Komponenten beschrieben wurden.

Die Suspension kann z. B. durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf und in das Substrat gebracht werden.

Das Material des Substrates ist vorzugsweise ausgewählt aus Vliesen von Polymerfasern mit einer Dicke von 10 bis 200  $\mu\text{m}$ . Es kann besonders vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Membran ein Substrat aufweist, welches eine Dicke von 30 bis 100  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 25 bis 50  $\mu\text{m}$  aufweist.

Die Polymerfasern sind bevorzugt ausgewählt aus Polyacrylnitril, Polyamiden, Polyimiden, Polyacrylaten, Polytetrafluorethylen, Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat und/oder Polyolefinen. Aber auch alle anderen bekannten Polymerfasern und viele Naturfasern sind einsetzbar. Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Membran Polymerfasern auf, die eine  
5 Erweichungstemperatur von größer 100 °C und eine Schmelztemperatur von größer 110 °C aufweisen. Bei Polymerfasern mit niedrigeren Temperaturgrenzen verkleinern sich auch die Anwendungsgebiete. Bevorzugte Membranen sind bis zu einer Temperatur von bis zu 150 °C, vorzugsweise bis zu einer Temperatur von 120 bis 150 °C und ganz besonders bevorzugt bis zu einer Temperatur von 121 °C einsetzbar. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Polymerfasern  
10 einen Durchmesser von 1 bis 25 µm, vorzugsweise von 2 bis 15 µm aufweisen. Sind die Polymerfasern deutlich dicker als die genannten Bereiche, leidet die Flexibilität des Substrates und damit auch die der Membran.

Die zur Herstellung der Beschichtung verwendete Suspension weist vorzugsweise zumindest  
15 ein anorganisches Oxid des Aluminiums, Titans, Siliziums und/oder Zirkoniums und zumindest ein Sol, zumindest ein Halbmetalloxidsol oder zumindest ein Mischmetalloxidsol oder eine Mischung dieser Sole auf, und wird durch Suspendieren zumindest einer anorganischen Komponente in zumindest einem dieser Sole hergestellt.

20 Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer Verbindung, vorzugsweise zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung erhalten. Als zu hydrolysierende Verbindung wird vorzugsweise zumindest ein Metallsnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallsarbonat, eine Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung, besonders  
25 bevorzugt zumindest eine Metallalkoholatverbindung hydrolisiert. Als Metallalkoholatverbindung oder Halbmetallalkoholatverbindung wird vorzugsweise eine Alkoholatverbindung der Elemente Zr, Al, Si, Ti, Sn, und Y oder zumindest ein Metallsnitrat, Metallsarbonat oder Metallhalogenid ausgewählt aus den Metallsalzen der Elemente Zr, Al, Ti, Si, Sn, und Y als Metallverbindung hydrolisiert. Die Hydrolyse erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Wasser,  
30 Wasserdampf, Eis, oder einer Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen.

In einer Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden durch Hydrolyse der

zu hydrolisierenden Verbindungen partikuläre Sole hergestellt. Diese partikulären Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen partikulär vorliegen. Die partikulären Sole können wie oben oder wie in WO 99/15262 beschrieben hergestellt werden. Diese Sole weisen üblicherweise einen sehr hohen Wassergehalt auf, der bevorzugt größer als 50 Gew.-% ist. Es kann vorteilhaft sein, die zu hydrolysierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Die hydrolisierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60%igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden. Die so hergestellten partikulären Sole können anschließend zur Herstellung von Suspensionen eingesetzt werden, wobei die Herstellung von Suspensionen zum Aufbringen auf Naturfaservliesen bzw. mit polymeren Sol vorbehandelten Polymerfaservliesen bevorzugt ist.

In einer weiteren Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden durch Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen polymere Sole hergestellt. Diese polymeren Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen polymer (also kettenförmig über einen größeren Raum vernetzt) vorliegen. Die polymeren Sole weisen üblicherweise weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise sehr viel weniger als 20 Gew.-% an Wasser und/oder wässriger Säure auf. Um auf den bevorzugten Anteil von Wasser und/oder wässriger Säure zu kommen wird die Hydrolyse vorzugsweise so durchgeführt, dass die zu hydrolisierende Verbindung mit dem 0,5 bis 10-fachen Molverhältnis und bevorzugt mit dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolisierbare Gruppe, der hydrolisierbaren Verbindung, hydrolisiert wird. Eine bis zu 10-fache Menge an Wasser kann bei sehr langsam hydrolisierenden Verbindungen wie z. B. beim Tetraethoxysilan eingesetzt werden. Sehr schnell hydrolisierende Verbindungen wie das Zirkontetraethylat können unter diesen Bedingungen durchaus schon partikuläre Sole bilden, weshalb zur Hydrolyse solcher Verbindungen bevorzugt die 0,5-fache Menge an Wasser eingesetzt wird. Eine Hydrolyse mit weniger als der bevorzugten Menge an Wasser, Wasserdampf, oder Eis führt ebenfalls zu guten Ergebnissen. Wobei ein Unterschreiten der bevorzugten Menge von einem halben Molverhältnis um mehr als 50 %

möglich aber nicht sehr sinnvoll ist, da beim Unterschreiten dieses Wertes die Hydrolyse nicht mehr vollständig ist und Beschichtungen auf Basis solcher Sole nicht sehr stabil sind.

5 Zur Herstellung dieser polymeren Sole mit dem gewünschten sehr geringen Anteil an Wasser und/oder Säure im Sol kann es vorteilhaft sein, wenn die zu hydrolisierende Verbindung in einem organischen Lösemittel, insbesondere Ethanol, Isopropanol, Butanol, Amylalkohol, Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat und oder Mischungen dieser Verbindungen, gelöst wird bevor die eigentliche Hydrolyse vorgenommen wird. Ein so hergestelltes Sol kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension oder als Haftvermittler in einem  
10 Vorbehandlungsschritt eingesetzt werden.

Sowohl die partikulären Sole als auch die polymeren Sole können als Sol in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Suspension eingesetzt werden. Neben den Solen, die wie gerade beschrieben erhältlich sind, können prinzipiell auch handelsübliche  
15 Sole, wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol eingesetzt werden. Das Verfahren der Herstellung von Membranen durch Aufbringen und Verfestigen einer Suspension auf einen Träger an und für sich ist aus WO 99/15262 bekannt, jedoch lassen sich nicht alle Parameter bzw. Einsatzstoffe, auf die Herstellung der erfindungsgemäßen Membran übertragen. Der Prozess, der in WO 99/15262 beschrieben wird, ist in dieser Form insbesondere nicht ohne  
20 Abstriche auf polymere Vliesmaterialien übertragbar, da die dort beschriebenen sehr wasserhaltigen Solsysteme, häufig keine durchgängige Benetzung der üblicherweise hydrophoben Polymer-vliese in der Tiefe ermöglichen, da die sehr wasserhaltigen Solsysteme die meisten Polymer-vliese nicht oder nur schlecht benetzen. Es wurde festgestellt, dass selbst kleinste unbenetzte Stellen im Vliesmaterial dazu führen können, dass Membranen erhalten  
25 werden, die Fehler aufweisen und damit unbrauchbar sind.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass ein Solsystem bzw. eine Suspension, welches bzw. welche im Benetzungsverhalten den Polymeren angepasst wurde, die Vliesmaterialien vollständig durchtränkt und somit fehlerfreie Beschichtungen erhältlich sind.  
30 Bevorzugt erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren deshalb eine Anpassung des Benetzungsverhaltens des Sols bzw. der Suspension. Diese Anpassung erfolgt vorzugsweise durch die Herstellung von polymeren Solen bzw. Suspensionen aus polymeren Solen wobei

diese Sole einen oder mehrere Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol oder Propanol oder Mischungen, die einen oder mehrere Alkohole sowie, vorzugsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe aufweisen, umfassen. Es sind aber auch andere Lösemittelgemische denkbar, die dem Sol bzw. der Suspension zugegeben werden können, um diese im

5 Benetzungsverhalten an das verwendete Substrat anzupassen.

Es wurde festgestellt, dass die grundlegende Änderung des Solsystems und der daraus resultierenden Suspension zu einer deutlichen Verbesserung der Haftungseigenschaften der keramischen Komponenten auf dem und in einem polymeren Vliesmaterial führt. Solche

10 guten Haftfestigkeiten sind mit partikulären Solsystemen normalerweise nicht erhältlich. Vorzugsweise werden deshalb Substrate, die Polymerfasern aufweisen, mittels Suspensionen beschichtet, die auf polymeren Solen basieren oder in einem vorgeschalteten Schritt durch Behandlung mit einem polymeren Sol mit einem Haftvermittler ausgerüstet wurden.

15 Es kann vorteilhaft sein, wenn zur Herstellung der Suspension als anorganische Komponente, zumindest ein Oxid, ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Y, Zr, Al, Si, Sn, und Ti, in einem Sol suspendiert wird. Vorzugsweise wird eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkonoxid und/oder Siliziumdioxid, suspendiert. Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der

20 suspendierten Komponente das 0,1 bis 500-fache, besonders bevorzugt das 1 bis 50-fache und ganz besonders bevorzugt das 5 bis 25-fache des eingesetzten Sols.

Es kann vorteilhaft sein, wenn zumindest eine anorganische Komponente, welche eine mittlere Korngröße von 1 bis 10000 nm, vorzugsweise von 1 bis 10 nm, 10 bis 100 nm, 100

25 bis 1000 nm oder 1000 bis 10000 nm, besonders bevorzugt von 250 bis 1750 nm und ganz besonders bevorzugt von 300 bis 1250 nm aufweist, in zumindest einem Sol suspendiert wird. Durch die Verwendung von anorganischen Komponenten, die eine mittlere Korngröße von 250 bis 1250 nm aufweisen, wird eine besonders gut geeignete Biegsamkeit und Porosität der Membran erreicht.

30 Zur Verbesserung der Haftung der anorganischen Komponenten an Polymerfasern als Substrat kann es vorteilhaft sein, den eingesetzten Suspensionen Haftvermittler, wie z. B.

organofunktionelle Silane oder auch reine Oxide wie  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beizufügen. Wobei das Beifügen der Haftvermittler insbesondere zu Suspensionen auf Basis von polymeren Solen bevorzugt ist. Als Haftvermittler sind insbesondere Verbindungen, ausgewählt aus den Octylsilanen, den fluorierten Octylsilanen, den Vinylsilanen, den  
5 aminfunktionalisierten Silanen und/oder den Glycidyl-funktionalisierten Silanen, wie z. B. die Dynasilane der Fa. Degussa einsetzbar. Besonders bevorzugte Haftvermittler für Polytetrafluorethylen (PTFE) sind z. B. Fluorierte Octylsilane, für Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) sind es Vinyl-, Methyl- und Octylsilane, wobei eine ausschließliche Verwendung von Methylsilanen nicht optimal ist, für Polyamide und Polyamine sind es  
10 Aminfunktionelle Silane, für Polyacrylate und Polyester sind es Glycidyl-funktionalisierte Silane und für Polyacrylnitril kann man auch Glycidylfunktionalisierte Silane einsetzen. Auch andere Haftvermittler sind einsetzbar, die aber auf die jeweiligen Polymere abgestimmt sein müssen. Der in WO 99/15262 beschriebene Zusatz von Methyltriethoxysilan zum Solsystem bei der Beschichtung von polymeren Trägermaterialien ist eine vergleichsweise schlechte  
15 Lösung des Problems der Haftfestigkeit von Keramik auf Polymerfasern. Zudem ist die Trocknungsdauer von 30 bis 120 Min. bei 60 bis 100 °C bei den beschriebenen Solsystemen nicht ausreichend um hydrolysebeständige keramische Materialien zu erhalten. Das heißt diese Materialien werden sich bei längerer Lagerung in wasserhaltigen Medien auflösen bzw. sie werden beschädigt werden. Andererseits würde die in WO 99/15262 beschriebene  
20 Temperaturbehandlung von über 350 °C zu einem Verbrennen des hier verwendeten Polymervlieses und damit zur Zerstörung der Membran führen. Die Haftvermittler müssen also so ausgewählt werden, dass die Verfestigungs-temperatur unterhalb des Schmelz- oder Erweichungspunktes des Polymeren und unterhalb dessen Zersetzungstemperatur liegt. Bevorzugt weisen erfindungsgemäße Suspensionen deutlich weniger als 25 Gew.-%,  
25 vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% Verbindungen auf, die als Haftvermittler fungieren können. Ein optimaler Anteil an Haftvermittler ergibt sich aus der Beschichtung der Fasern und/oder Partikel mit einer monomolekularen Lage des Haftvermittlers. Die hierzu benötigte Menge an Haftvermittler in Gramm kann durch Multiplizieren der Menge der eingesetzten Oxide, beziehungsweise der Fasern (in g) mit der spezifischen Oberfläche der Materialien (in  
30  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) und anschließendes Dividieren durch den spezifischen Platzbedarf der Haftvermittler (in  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) erhalten werden, wobei der spezifische Platzbedarf häufig in der Größenordnung von 300 bis 400  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  liegt.

Die folgende Tabelle enthält einen beispielhaften Überblick über einsetzbare Haftvermittler auf Basis von organofunktionellen Si-Verbindungen für typische als Vliesmaterial verwendete Polymere.

Polymer	Organofunktionstyp	Haftvermittler
PAN	Glycidyl	GLYMO
	Methacryl	MEMO
PA	Amino	AMEO, DAMO
PET	Methacryl	MEMO
	Vinyl	VTMO, VTEO, VTMOEO
PE, PP	Amino	AMEO, AMMO
	Vinyl	VTMO, VTEO, Silfin
	Methacryl	MEMO

5 Mit:

AMEO = 3-Aminopropyltriethoxysilan

DAMO = 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan

GLYMO = 3-Glycidyloxytrimethoxysilan

MEMO = 3-methacryloxypropyltrimethoxysilan

10 Silfin = Vinylsilan + Initiator + Katalysator

VTEO = Vinyltriethoxysilan

VTMO = Vinyltrimethoxysilan

VTMOEO = Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan

15 Die erfindungsgemäßen Beschichtungen werden durch Verfestigen der Suspension in und auf dem Substrat auf das Substrat aufgebracht. Erfindungsgemäß kann die auf und im Substrat vorhandene Suspension durch Erwärmen auf 50 bis 350 °C verfestigt werden. Da bei der Verwendung polymerer Substratmaterialien die maximal Temperatur durch das Substrat vorgegeben wird, ist diese entsprechend anzupassen. So wird je nach Ausführungsvariante des

20 erfindungsgemäßen Verfahrens die auf und im Substrat vorhandene Suspension durch Erwärmen auf 100 bis 350 °C und ganz besonders bevorzugt durch Erwärmen auf 110 bis 280 °C verfestigt. Es kann vorteilhaft sein, wenn das Erwärmen für 1 Sekunde bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 100 bis 350 °C erfolgt. Besonders bevorzugt erfolgt das Erwärmen

der Suspension zum Verfestigen auf eine Temperatur von 110 bis 300 °C, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 110 bis 280 °C und vorzugsweise für 0,5 bis 10 Min.

- Bei der Verfestigung der Membran kann es je nach gewählter Temperaturhöhe bei einigen
- 5 Polymermaterialien unter dem Temperatureinfluss zu Veränderungen in der chemischen Struktur kommen, so dass anschließend die Polymere nicht mehr in ihrem Ausgangszustand bzw. -modifikation vorliegen. So kann es zu einer teilweisen Karbonisierung von Polyimiden oder zur Bildung sogenannter Leiterpolymere bei Polyacrylnitril mit nachfolgender teilweiser Karbonisierung kommen. Diese Effekte führen immer zu einer Veränderung der
- 10 Eigenschaften der Trägerwerkstoffe. Dies kann je nach Anwendung auch speziell beabsichtigt werden, da dadurch beispielsweise die Lösemittel-, Säure- und Laugebeständigkeit erhöht werden kann. Der Grad der Umwandlung kann dabei über Temperatur und Zeit beeinflusst werden.
- 15 Das erfindungsgemäße Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung oder durch andere Erwärmungsmethoden nach dem Stand der Technik erfolgen.

- In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die oben
- 20 genannten Haftvermittler in einem vorgeschalteten Schritt auf das Substrat, insbesondere das Polymervlies aufgebracht. Hierzu werden diese in einem geeigneten Lösemittel, wie z. B. Ethanol gelöst. Diese Lösung kann auch noch eine geringe Menge an Wasser, vorzugsweise die 0,5 bis 10-fache Menge bezogen auf die molare Menge der hydrolysierbaren Gruppe, und kleine Mengen einer Säure, wie z. B. HCl oder HNO<sub>3</sub>, als Katalysator für die Hydrolyse und
- 25 Kondensation der Si-OR-Gruppen enthalten. Durch die bekannten Techniken, wie z. B. Aufsprühen, Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen wird diese Lösung auf das Substrat aufgebracht und der Haftvermittler durch eine Temperaturbehandlung bei 50 bis maximal 350 °C auf dem Substrat fixiert. Erst nach dem Aufbringen des Haftvermittlers erfolgt bei dieser Ausführungsvariante
- 30 des erfindungsgemäßen Verfahrens das Aufbringen und Verfestigen der Suspension.

In einer anderen Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden



haftvermittelnde Schichten in einem Vorbehandlungsschritt, bei dem ein polymeres Sol, aufgebracht und verfestigt wird, aufgebracht. Das Aufbringen und Verfestigen des polymeren Sols erfolgt vorzugsweise auf dieselbe Weise wie das Aufbringen und Verfestigen der Suspensionen. Durch das Aufbringen dieser polymeren Sole werden die Substrate, insbesondere die Polymervliese mit einem Oxid von Al, Ti, Zr oder Si als Haftvermittler ausgerüstet, wodurch das Substrat hydrophil ausgestattet wird. So ausgerüstete Substrate können dann nach dem in WO 99/15262 beschriebenen Stand der Technik bzw. wie oben beschrieben mit einer porösen Beschichtung ausgerüstet werden, wobei durch die Vorbehandlung eine deutlich bessere Haftung der Beschichtung, insbesondere auf Polymervliesen beobachtet werden kann.

Ein typisches polymeres Sol für eine Vorbehandlung stellt etwa eine 2 bis 10 Gew.-%ige alkoholische Lösung eines Metallalkoholats (wie z. B. Titanethylat oder Zirkoniumpropylat) dar, das noch zusätzlich 0,5 bis 10 mol-Anteile Wasser sowie geringe Mengen einer Säure als Katalysator enthalten kann. Nach Aufbringen eines solchen Sols auf das Substrat werden die Substrate, vorzugsweise Polymervliese bei einer Temperatur von maximal 350 °C behandelt. Dabei entsteht ein dichter Film aus einem Metalloxid um die Substratfasern herum, wodurch eine Infiltration des Substrates mit einer Suspension bzw. einem Schlicker auf Basis eines kommerziellen Zirkonnitratsols oder Silicasols ohne Benetzungsschwierigkeiten möglich ist.

Da polymere Sole eher dichte Filme bilden als partikuläre und die partikulären Sole zudem immer größere Mengen an Wasser im Porengefüge der Zwischenkornvolumina besitzen, ist es einfacher polymere Sole zu trocknen als partikulärer Sole. Trotzdem müssen die Membranen bei Temperaturen von über 150 °C getrocknet werden, damit das keramische Material eine genügend gute Haftfestigkeit auf dem Träger erhält. Besonders gute Haftfestigkeiten lassen sich bei einer Temperatur von mindesten 200 °C und ganz besonders gute Festigkeiten bei einer Temperatur von mindestens 250 °C erzielen. Allerdings sind hierfür dann entsprechend temperaturstabile Polymere zwingend erforderlich, wie etwa Polyethylenterephthalat (PET), Polyacrylnitril (PAN), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyamid (PA). Ist der Träger nicht genügend temperaturstabil, so kann durch eine Vortrocknung bei geringeren Temperatur (bis 100 °C) zunächst eine Vorverfestigung der Membran erfolgen. Bei der Nachverfestigung bei erhöhter Temperatur wirkt dann die

Keramikschiicht als Stütze für den Support, so dass es nicht mehr zu einem Wegschmelzen des Substrates kommen kann. Diese Verfahrensparameter gelten nicht nur für das Aufbringen und Verfestigen eines polymeren Sols z. B. als Haftvermittler sondern auch für das Aufbringen und Verfestigen von Suspensionen auf Basis von polymeren Solen.

5

Durch beide Ausführungsarten des Aufbringens eines Haftvermittlers vor dem eigentlichen Aufbringen der Suspension kann das Haftverhalten der Substrate insbesondere gegenüber wässrigen, partikulären Solen verbessert werden, weshalb insbesondere so vorbehandelte Substrate mit Suspensionen auf Basis von handelsüblichen Solen, wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol erfindungsgemäß beschichtet werden können. Diese Vorgehensweise des Aufbringens eines Haftvermittlers bedeutet aber auch, dass das Herstellverfahren der erfindungsgemäßen Membran um einen Zwischen- bzw. Vorbehandlungsschritt erweitert werden muss. Dies ist machbar allerdings auch aufwendiger als die Verwendung von angepassten Solen denen Haftvermittler beigegeben wurden, hat aber auch den Vorteil, dass auch beim Einsatz von Suspensionen auf Basis von handelsüblichen Solen bessere Ergebnisse erzielt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann z. B. so durchgeführt werden, dass das Substrat von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 2 m/s, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m/min. bis 20 m/min und ganz besonders bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min bis 5 m/min durch zumindest eine Apparatur, welche die Suspension auf und in den Support bringt, wie z. B. eine Walze und zumindest eine weitere Apparatur, welche das Verfestigen der Suspension auf und in dem Support durch Erwärmen ermöglicht, wie z. B. eine elektrisch beheizter Ofen, durchläuft und die so hergestellte Membran auf einer zweiten Rolle aufgerollt wird. Auf diese Weise ist es möglich, die erfindungsgemäße Membran im Durchlaufverfahren herzustellen. Auch die Vorbehandlungsschritte können im Durchlaufverfahren unter Beibehaltung der genannten Parameter durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Membranen können als Separator in Batterien, als Träger für Ultrafiltrations-, Nanofiltrations-, Umkehrosmose-, Gastrenn- oder Pervaporationsmembranen oder einfach als Mikrofiltrationsmembran verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

**Beispiel 1: Herstellung einer S450PET**

- 5 Zu 160 g Ethanol werden zunächst 15 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO (Degussa AG) gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, werden dann jeweils 125 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 (Hersteller: Martinswerke) suspendiert. Diese Suspension (Schlicker) wird für mindestens weitere 24 h mit einem
- 10 Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Verlust an Lösemittel kommt.

- Ein PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 30  $\mu\text{m}$  und einem Flächengewicht von etwa 20  $\text{g}/\text{m}^2$  wird damit in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h, T =
- 15 200 °C) mit diesem Schlicker beschichtet. Bei diesem Aufwalzverfahren wird der Schlicker mit einer Walze, die sich gegenläufig zur Bandrichtung (Bewegungsrichtung des Vlieses) bewegt auf das Vlies aufgewalzt. Das Vlies läuft anschließend durch einen Ofen, der die angegebene Temperatur aufweist. In den nachfolgenden Versuchen wird die gleiche Methode bzw. Anordnung verwendet. Man erhält am Ende eine Mikrofiltrationsmembran mit einer
- 20 mittleren Porenweite von 450 nm.

**Beispiel 2: Herstellung einer S240PAN**

- Zu 160 g Ethanol werden zunächst 15 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 10 g
- 25 Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, werden dann 280 g des Aluminiumoxids AlCoA CT1200 SG suspendiert. Dieser Schlicker (Suspension) wird für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.

30

Ein PAN-Vlies (Viledon 1773, Firma Freudenberg) mit einer Dicke von etwa 100  $\mu\text{m}$  und einem Flächengewicht von 22  $\text{g}/\text{m}^2$  wird damit in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren

(Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h,  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mit diesem Schlicker beschichtet. Man erhält am Ende eine Mikrofiltrationsmembran mit einer mittleren Porenweite von 240 nm.

### Beispiel 3: Herstellung einer S450PO

5 Zu 160 g Ethanol werden zunächst 15 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, werden dann jeweils 125 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 suspendiert. Diese Suspension wird für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetprüher homogenisiert, wobei das Rührgefäß  
10 abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.

Ein Polyolefin-Vlies aus Polyethylen- und Polypropylenfasern (FS 2202-03, Firma Freudenberg) mit einer Dicke von etwa 30  $\mu\text{m}$  wird in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h,  $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mit obiger Suspension  
15 beschichtet. Man erhält am Ende eine Mikrofiltrationsmembran mit einer mittleren Porenweite von 450 nm.

### Beispiel 4: Herstellung einer S100PET

Zu 160 g Ethanol werden zunächst 15 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 10 g  
20 Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden weiter gerührt wurde, werden dann 280 g des Aluminiumoxids AlCoA CT3000 suspendiert. Diese Suspension wird für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetprüher homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.

25

Ein PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 30  $\mu\text{m}$  und einem Flächengewicht von etwa 20 g/m<sup>2</sup> wird damit in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h,  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mit obiger Suspension beschichtet. Man erhält am Ende eine Mikrofiltrationsmembran mit einer mittleren Porenweite von 100 nm.

30

### Beispiel 5: Herstellung einer S100PAN

Zu 160 g Ethanol werden zunächst 15 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 10 g

Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden weiter gerührt wurde, werden dann 300 g des Aluminiumoxids AlCoA CT3000 suspendiert. Dieser Schlicker wird für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.

Ein PAN-Vlies (Viledon 1773, Firma Freudenberg) mit einer Dicke von etwa 100 µm und einem Flächengewicht von 22 g/m<sup>2</sup> wird damit in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h, T = 250 °C) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhält am Ende eine Mikrofiltrationsmembran mit einer mittleren Porenweite von 100 nm.

#### **Beispiel 6: Herstellung einer S450PAN**

Zu 160 g Ethanol werden zunächst 15 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan MEMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, werden dann jeweils 140 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 suspendiert. Dieser Schlicker wird für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.

Ein PAN-Vlies (Viledon 1773, Firma Freudenberg) mit einer Dicke von etwa 100 µm und einem Flächengewicht von 22 g/m<sup>2</sup> wird damit in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h, T = 250 °C) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhält am Ende eine Mikrofiltrationsmembran mit einer mittleren Porenweite von 450 nm, die eine verbesserte Haftfestigkeit als im Beispiel 2 beschrieben aufweist.

#### **Beispiel 7: Herstellung einer S450PET**

Zu 160 g Ethanol werden zunächst 15 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HCl-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan MEMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, werden dann jeweils 130 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 suspendiert. Dieser Schlicker wird für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden muss, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kommt.

Ein PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 30  $\mu\text{m}$  und einem Flächengewicht von etwa 20  $\text{g}/\text{m}^2$  wird damit in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h,  $T = 200^\circ\text{C}$ ) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhält am Ende eine Mikrofiltrationsmembran mit einer mittleren Porenweite von 450 nm, die eine verbesserte Haftfestigkeit als im Beispiel 1 beschrieben aufweist.

#### **Beispiel 8: Herstellung einer Z450PAN**

10 g einer 70 Gew.-%igen Lösung von Zirkoniumpropylat in Propanol werden in 340 g Propanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter kräftigem Rühren 0,72 g Wasser und 0,04 g konzentrierte Salzsäure. Dieses Sol wird für einige Stunden weiter gerührt. Ein PAN-Vlies (Viledon 1773, Firma Freudenberg) mit einer Dicke von etwa 100  $\mu\text{m}$  und einem Flächengewicht von 22  $\text{g}/\text{m}^2$  wird damit in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h,  $T = 200^\circ\text{C}$ ) mit diesem Sol beschichtet.

15 In einem Gemisch aus 150 g entionisiertem Wasser und 22,5 g Ethanol werden 1,4 g Zirkoniumacetylacetonat gelöst. In dieser Lösung werden jeweils 140 g MZS-1 und MZS-3 suspendiert und der Schlicker mindestens 24 h gerührt. Etwa 1 Stunde vor der Beschichtung werden nochmals 75 g eines kommerziellen 30 Gew.-%igen Zirkoniumnitratsols (MEL Chemicals) dem Schlicker zugefügt. Das vorbeschichtete PAN-Vlies wird dann in

20 einem zweiten kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 8 m/h,  $T = 250^\circ\text{C}$ ) mit diesem Schlicker beschichtet. Man erhält am Ende eine Mikrofiltrationsmembran mit einer mittleren Porenweite von 450 nm, die eine sehr gute Haftfestigkeit aufweist und sehr beständig auch in sehr alkalischen Medien ist ( $\text{pH} > 10$ ).

**Patentansprüche**

1. Membran, umfassend ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf und in diesem Substrat befindlichen porösen Beschichtung, die anorganische Komponenten aufweist,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass das Material des Substrates ausgewählt ist aus Vliesen von Polymer- oder Naturfasern, wobei die Vliese eine Porosität von mehr als 50 % aufweisen und die Beschichtung eine poröse, keramische Beschichtung ist.  
10
2. Membran gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Substrat eine Dicke von 10 bis 200 µm aufweist.
- 15 3. Membran gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Polymerfasern, ausgewählt aus Polyacrylnitril, Polyamiden, Polyimiden, Polyacrylaten, Polytetrafluorethylen, Polyester und/oder Polyolefin sind.
- 20 4. Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Polymerfasern einen Durchmesser von 1 bis 25 µm aufweisen.
5. Membran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Porosität des Substrates von 50 bis 97 % beträgt.
6. Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass die auf und in dem Substrat befindliche Beschichtung ein Oxid der Metalle Al, Zr, Si, Ti und/oder Y, aufweist.

7. Membran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membran eine Porosität von 10 bis 70 % aufweist..
- 5 8. Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie eine mittlere Porenweite von 10 bis 2000 nm aufweist.
9. Membran gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Membran eine Zugfestigkeit von mehr als 1 N/cm aufweist.
10. Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass die Membran ohne Beschädigung bis auf einen Radius bis herab zu 100 m biegebar ist.
11. Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 dass die Membran ohne Beschädigung bis auf einen Radius bis herab zu 2 mm biegebar ist.
12. Verfahren zur Herstellung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis  
25 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass ein Substrat ausgewählt aus Vliesen von Polymer- oder Naturfasern mit einer  
Beschichtung versehen wird, wobei die Beschichtung eine poröse, keramische  
Beschichtung ist, die auf und in das Substrat durch Aufbringen einer Suspension und  
30 zumindest einmaliges Erwärmen, bei welchem die Suspension auf und im Substrat  
verfestigt wird, aufgebracht wird und wobei die Suspension zumindest ein Oxid der  
Metalle Al, Zr, Si, Ti und/oder Y und ein Sol aufweist.



13. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Suspension durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln,  
Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf und in das Substrat gebracht wird.
14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 oder 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Polymerfasern ausgewählt sind aus Polyacrylnitril, Polyamiden, Polyacrylaten,  
Polyimiden, Polytetrafluorethylen, Polyester und/oder Polyolefin.
15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Suspension, zumindest ein Metalloxidsol, zumindest ein Halbmetalloxidsol oder  
zumindest ein Mischmetalloxidsol oder eine Mischung dieser Sole aufweist, und durch  
Suspendieren zumindest einer anorganischen Komponente in zumindest einem dieser  
Sole hergestellt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Sole durch Hydrolisieren zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer  
Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung mit Wasser, oder  
einer Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen erhalten werden.
17. Verfahren gemäß Anspruch 15 oder 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Sol einen Anteil an Wasser und/oder Säure kleiner 50 Gew.-% aufweist.
18. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 15 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zumindest eine Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbmetall-  
alkoholatverbindung ausgewählt aus den Alkoholatverbindungen der Elemente Zr, Al, Si,  
Ti und Y oder zumindest ein Metallnitrat, Metallcarbonat oder Metallhalogenid

ausgewählt aus den Metallsalzen der Elemente Zr, Al, Si, Ti und Y als Metallverbindung hydrolisiert wird.

19. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 18,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass als eine anorganische Komponente, zumindest ein Oxid, ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Y, Zr, Al, Si, und Ti suspendiert wird.
20. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 19,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass der Massenanteil der suspendierten Komponente dem 0,1 bis 500-fachen des eingesetzten Sols entspricht.
21. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 20,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
dass der Suspension ein Haftvermittler beigelegt wird.
22. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 21,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 dass der Träger vor dem Aufbringen der Suspension mit einem Haftvermittler auf den Fasern versehen wurde.
23. Verfahren nach den Ansprüchen 21 oder 22,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 dass der Haftvermittler ausgewählt ist aus den organofunktionellen Silanen und/oder den Oxiden der Elemente Zr, Al, Si oder Ti.
24. Verfahren nach Anspruch 23,  
dadurch gekennzeichnet,  
30 dass der Haftvermittler ausgewählt ist aus 3-Aminopropyltriethoxysilan, 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Glycidylxytrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan und Vinyltris(2-methoxy-

ethoxy)silan.

25. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 24,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die auf und im Support vorhandene Suspension durch Erwärmen auf 50 bis 350 °C  
verfestigt wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass das Erwärmen für 0,5 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 110 bis 280 °C  
erfolgt.
27. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11 als  
Separator in Batterien.  
15
28. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11 als Träger  
für Ultrafiltrations-, Nanofiltrations-, Umkehrosmose-, Gastrenn- oder Pervaporations-  
membranen.
- 20 29. Verwendung einer Membran gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11 als  
Mikrofiltrationsmembran.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESEN (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. September 2003 (04.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2003/072231 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01D 69/10**,  
71/02, 53/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/000257

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Januar 2003 (14.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 08 280.4 26. Februar 2002 (26.02.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-  
NOLOGIE UND INNOVATION MBH** [DE/DE];  
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HENNIGE, Volker**  
[DE/DE]; Gerstenkamp 53, 48249 Dülmen (DE). **HYING,**  
**Christian** [DE/DE]; Bruktererstrasse 3, 46414 Rhede  
(DE). **HÖRPEL, Gerhard** [DE/DE]; Lerchenhain 84,  
48301 Nottuln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT  
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH**;  
Intellectual Property Management, Patente-Marken, Bau  
1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 11. März 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CERAMIC MEMBRANE BASED ON A SUBSTRATE CONTAINING POLYMER OR NATURAL FIBRES,  
METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: KERAMISCHE MEMBRAN AUF BASIS EINES POLYMER- ODER NATURFASERN AUFWEISENDEN  
SUBSTRATES, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to membranes and a method for the production thereof. The inventive membranes are char-  
acterised in that they comprise a flat flexible substrate provided with a plurality of openings and a coating arranged on the inside  
and outside of said substrate. The material of the substrate is selected from non-woven made of polymer fibres having a porosity  
of more than 50 % and the coating is a porous, ceramic coating. Preferably, the substrate has a thickness of between 10 - 200 µm.  
Said membranes have a visibly higher flow than traditional membranes. The membranes can be used as separators for batteries or  
as microfiltration membranes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Membranen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Die erfindungs-  
gemäßen Membranen zeichnen sich dadurch aus, dass sie ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Sub-  
strat mit einer auf und in diesem Substrat befindlichen Beschichtung, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus Vliesen  
von Polymerfasern, die eine Porosität von größer 50 % aufweisen und die Beschichtung eine poröse, keramische Beschichtung ist,  
umfassen, wobei das Substrat vorzugsweise eine Dicke von 10 bis 200 µm aufweist. Solche Membranen weisen einen deutlich hö-  
heren Fluss auf als herkömmliche Membranen. Die Membranen sind als Separatoren für Batterien oder Mikrofiltrationsmembran  
einsetzbar.

WO 2003/072231 A3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00257

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D69/10 B01D71/02 B01D53/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 15262 A (SCHMIDT FRIEDRICH GEORG ; PENTH BERND (DE); HOERPEL GERHARD (DE); H) 1 April 1999 (1999-04-01) cited in the application the whole document example 2.6 ---	1-21, 25-29
X	US 5 885 657 A (PENTH BERND DR) 23 March 1999 (1999-03-23)  column 2, line 35 - line 44; claims 1-7,12,13; example 2 ---	1-16, 18-20, 25,28,29
P,A	US 2002/062737 A1 (GUIVER MICHAEL D ET AL) 30 May 2002 (2002-05-30) abstract; claim 5; figure 1 ---	22-24
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 2003

Date of mailing of the international search report

18/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goers, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00257

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 21648 A (BRATTON GRAHAM JOHN ;BUCK KARON DOREEN (GB); MAJOR MARTIN GRAYLING) 20 April 2000 (2000-04-20) page 3, line 4 - line 10; claims 1,5,9,10 -----	1,6,8, 28,29
A	FR 2 776 534 A (SEB SA) 1 October 1999 (1999-10-01) claims 1-3,5-7 -----	1-3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00257

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9915262	A	01-04-1999	DE 19741498 A1 25-03-1999
			DE 19811708 A1 23-09-1999
			DE 19812035 A1 23-09-1999
			DE 19820580 A1 11-11-1999
			DE 19824666 A1 09-12-1999
			WO 9915260 A1 01-04-1999
			WO 9915272 A1 01-04-1999
			WO 9915262 A1 01-04-1999
			WO 9915257 A1 01-04-1999
			EP 0951355 A1 27-10-1999
			EP 0959981 A1 01-12-1999
			EP 0939669 A1 08-09-1999
			EP 0946270 A1 06-10-1999
			NO 992432 A 12-07-1999
			NO 992433 A 12-07-1999
			NO 992434 A 12-07-1999
			NO 992435 A 12-07-1999
			US 6309545 B1 30-10-2001
			US 6299778 B1 09-10-2001
			US 6340379 B1 22-01-2002
			US 6299668 B1 09-10-2001
			US 2002023874 A1 28-02-2002
			US 2002023419 A1 28-02-2002
			WO 9962620 A1 09-12-1999
			WO 9962624 A1 09-12-1999
			EP 1017476 A1 12-07-2000
			EP 1007193 A1 14-06-2000
			JP 2002516740 T 11-06-2002
			JP 2002516744 T 11-06-2002
			NO 20000437 A 03-04-2000
			NO 20000438 A 03-04-2000
			PL 338474 A1 06-11-2000
			PL 338562 A1 06-11-2000
			US 6383386 B1 07-05-2002
US 5885657	A	23-03-1999	DE 4421978 A1 04-01-1996
			DE 4437767 A1 25-04-1996
			DE 4439722 A1 15-05-1996
			WO 9600198 A1 04-01-1996
			DE 59508772 D1 09-11-2000
			EP 0766657 A1 09-04-1997
US 2002062737	A1	30-05-2002	NONE
WO 0021648	A	20-04-2000	AU 6215199 A 01-05-2000
			CA 2346777 A1 20-04-2000
			CN 1354684 T 19-06-2002
			EP 1128899 A1 05-09-2001
			WO 0021648 A1 20-04-2000
			JP 2002527221 T 27-08-2002
FR 2776534	A	01-10-1999	FR 2776534 A1 01-10-1999

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00257

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01D69/10 B01D7/02 B01D53/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 15262 A (SCHMIDT FRIEDRICH GEORG ;PENTH BERND (DE); HOERPEL GERHARD (DE); H) 1. April 1999 (1999-04-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Beispiel 2.6	1-21, 25-29
X	US 5 885 657 A (PENTH BERND DR) 23. März 1999 (1999-03-23)  Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 44; Ansprüche 1-7,12,13; Beispiel 2	1-16, 18-20, 25,28,29
P,A	US 2002/062737 A1 (GUIVER MICHAEL D ET AL) 30. Mai 2002 (2002-05-30) Zusammenfassung; Anspruch 5; Abbildung 1  -/--	22-24



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* & \* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goers, B



# INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00257

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 21648 A (BRATTON GRAHAM JOHN ;BUCK KARON DOREEN (GB); MAJOR MARTIN GRAYLING) 20. April 2000 (2000-04-20) Seite 3, Zeile 4 - Zeile 10; Ansprüche 1,5,9,10	1,6,8, 28,29
A	FR 2 776 534 A (SEB SA) 1. Oktober 1999 (1999-10-01) Ansprüche 1-3,5-7	1-3

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00257

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Nummer der Veröffentlichung	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9915262	A	01-04-1999	DE 19741498 A1	25-03-1999
			DE 19811708 A1	23-09-1999
			DE 19812035 A1	23-09-1999
			DE 19820580 A1	11-11-1999
			DE 19824666 A1	09-12-1999
			WO 9915260 A1	01-04-1999
			WO 9915272 A1	01-04-1999
			WO 9915262 A1	01-04-1999
			WO 9915257 A1	01-04-1999
			EP 0951355 A1	27-10-1999
			EP 0959981 A1	01-12-1999
			EP 0939669 A1	08-09-1999
			EP 0946270 A1	06-10-1999
			NO 992432 A	12-07-1999
			NO 992433 A	12-07-1999
			NO 992434 A	12-07-1999
			NO 992435 A	12-07-1999
			US 6309545 B1	30-10-2001
			US 6299778 B1	09-10-2001
			US 6340379 B1	22-01-2002
			US 6299668 B1	09-10-2001
			US 2002023874 A1	28-02-2002
			US 2002023419 A1	28-02-2002
			WO 9962620 A1	09-12-1999
			WO 9962624 A1	09-12-1999
			EP 1017476 A1	12-07-2000
			EP 1007193 A1	14-06-2000
			JP 2002516740 T	11-06-2002
			JP 2002516744 T	11-06-2002
			NO 20000437 A	03-04-2000
			NO 20000438 A	03-04-2000
			PL 338474 A1	06-11-2000
			PL 338562 A1	06-11-2000
			US 6383386 B1	07-05-2002
US 5885657	A	23-03-1999	DE 4421978 A1	04-01-1996
			DE 4437767 A1	25-04-1996
			DE 4439722 A1	15-05-1996
			WO 9600198 A1	04-01-1996
			DE 59508772 D1	09-11-2000
			EP 0766657 A1	09-04-1997
US 2002062737	A1	30-05-2002	KEINE	
WO 0021648	A	20-04-2000	AU 6215199 A	01-05-2000
			CA 2346777 A1	20-04-2000
			CN 1354684 T	19-06-2002
			EP 1128899 A1	05-09-2001
			WO 0021648 A1	20-04-2000
			JP 2002527221 T	27-08-2002
FR 2776534	A	01-10-1999	FR 2776534 A1	01-10-1999